Ueber die Ausfällung desmotroper Formen aus den Salzlösungen durch verschiedene Art des Ansäuerns. Und über den Benzoylphenylessigester

(Desoxybenzoincarbonsäureester)

Inauguraldisserdation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen naturwissenschaftlichen
Fakultät
der Eberhard Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt
von

Hugo Eichert
aus Ludwigsburg

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Druck: M. Hoch, Ludwigsburg-Eglosheim.

1919

Angenommen von der Fakultät
6. Juni 1919.
Referent: Prof. Dr. W. Wislicenus.

Meinem lieben Vater
und dem Andenken
meiner lieben Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Prof. Dr. **W. Wislicenus**

im Chemischen Laboratorium der Universitität Tübingen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **W. Wislicenus**

sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für sein mir während meiner Studien- und Assistentenzeit erwiesenes Wohlwollen.

Ueber die Ausfällung desmotroper Formen aus den Salzlösungen durch verschiedene Art des Ansäuerns.

Wenn man alkalische Lösungen des Phenylnitromethans durch Einleiten von Kohlensäure oder mit verdünnter Essigsäure ansäuert, so fällt das gewöhnliche Phenylnitromethan in Form eines gelblichen Oeles aus. Versetzt man dagegen nach Hantzsch und Schultze[1]) die alkalische Lösung mit überschüssiger Mineralsäure, so scheidet sich das Phenylisonitromethan als weisser kristallinischer Niederschlag aus. In einer späteren Mitteilung[2]) äussern sich die genannten über die Natur dieser Erscheinungen und besprechen die Annahme, dass die alkalische Lösung des Phenylnitromethans ein Gemisch von isomeren Salzen

I. $C_6H_5 . CHNa . NO_2$
Form des gewöhnlichen Phenylnitromethans

II. $C_6H_5 . CH{:}NOONa$
Form des Phenylisonitromethans

enthalte und dass der echte Nitrokörper (I) als schwächere Säure bereits durch Kohlensäure ausgefällt werde, während der stärker saure Isonitrokörper (II) erst durch Salzsäure verdrängt werde. Da aber Leitfähigkeitsversuche ergaben, dass der echte Nitrokörper völlig indifferent, also nicht einmal eine äusserst schwache Säure sei, so wurde diese Annahme

1) B. 29, 699 (1896)
2) N. 29, 2257 (1896)

verworfen. Nach Hantzsch und Schultze enthalten die alkalischen Lösungen ausschliesslich die Form II, in welche das gewöhnliche Phenylnitromethan durch Alkali augenblicklich verwandelt werde. Durch die sehr schwache Kohlensäure werde zunächst eine sehr geringe Menge des Isonitrokörpers in Freiheit gesetzt, die bei dem langsamen Fortschreiten der Fällung Zeit finde, sich in die gewöhnliche neutrale Form zu isomerisieren, und die später ausfallenden Mengen fallen demselben Schicksal anheim, sodass der Vorgang sich durch folgende Formel darstellen lässt:

$C_6H_5 . CH:NOONa$ $C_6H_5 . CH:NOOH$ $C_6H_5 . CH_2 . NO_2$

Im Gegensatz hinzu werde durch überschüssige starke Säuren der Isonitrokörper augenblicklich und vollständig abgeschieden, so dass er nicht Zeit finde, sich zu isomerisieren. Beim Aufbewahren geht allerdings der Isonitrokörper, der durch eine rote Eisenchloridreaktion ausgezeichnet ist, allmählich von selbst in die neutrale beständigere gewöhnliche Form (frei von Eisenchloridreaktion) über. Zu gleicher Zeit mit Hantzsch und Schultze hatte W. Wislicenus[1]) ein auffallend ähnliches Verhalten beim Ansäuern alkalischer Lösungen des Formylphenylessigesters festgestellt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird die ölige α-Form, durch überschüssige Schwefelsäure die feste β-Form gefällt. In diesem Falle sind die beiden Formen etwas stabiler als die isomeren Phenylnitromethane. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber dem letzteren bestand aber darin, dass hier durch Kohlensäure die α-Form (I) mit der Eisen-

1) B. 29, 742 (1896).
A. 291, 206 (1896).

chloridreaktion, also eine typische Enolform gefällt wurde, durch Schwefelsäure aber die feste β-Form, die, weil sie keine Eisenchloridreaktion gab, als Aldoform (II) betrachtet wurde

I. $C_6H_5 . C : CHOH$ (mit $COOC_2H_5$)

II. $C_6H_5 . CH . CHO$ (mit $COOC_2H_5$)

Aus diesem Grunde neigte sich W. Wislicenus der Annahme zu, dass zwei Reihen von Salzen existierten, von denen die der schwächer sauern α-Form schon durch Kohlensäure, die der stärker sauern β-Form aber durch Schwefelsäure gefällt wurde. Diese Annahme ist zwar später von W. Wislicenus verlassen worden, besonders als sich bei der Untersuchung der Kupferverbindung zeigte, dass keine isomeren Salze des Formylphenylessigesters existierten. Die ersten Beobachtungen hatten allerdings zwei anscheinend isomere Kupfersalze ergeben, die in ganz analoger Weise entstanden zu sein schienen, wie die isomeren freien Ester. Als nämlich eine wässerige Lösung des Natriumsalzes des Formylphenylessigesters ganz allmählich mit Kupfersulfat[1]) versetzt wurde, fiel die grüne gut charakterisierte α-Kupferverbindung (Smp. 171—173°) des Formylphenylessigesters aus. Sie gehört zur Enolform, da sie eine Eisenchloridreaktion zeigt und beim Ansäuern direkt in diese übergeht. Leichter ist sie übrigens darzustellen durch Vermischen einer wässerigen Kupferacetatlösung mit einer alkoholischen Lösung des freien Esters. Als aber umgekehrt die wässerige Lösung des Natriumformylphenylessigesters in überschüssige eiskalte Kupfersulfatlösung langsam eingetragen wurde[2]),

1) A. 389, 276 (1912)
2) A. 291. 213 (1890)
A. 389, 275 (1912)

entstand ein hellbläulich grüner, nicht vollständig rein darstellbarer Niederschlag, die sogenannte β-Kupferverbindung, die sich beim Stehen von selbst oder beim Erwärmen mit Alkohol in die α-Kupferverbindung überführen liess und die beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure unter Lösung des Kupfers die feste β-Form des Esters zurückliess. Trotz dieser scheinbar für das Vorliegen einer besonderen β-Kupferverbindung sprechenden Eigenschaften existiert diese nicht. Es hat sich später herausgestellt, daß der bläulich grüne Niederschlag nichts anderes ist, als ein Gemisch[1]) von sehr wenig grünem α-Kupfersalz mit basischem Kupfersulfat und freier β-Form des Esters, das die oben erwähnten Veränderungen zeigt. Die feste Form des Formylphenylessigesters ist also nicht zur Salzbildung befähigt. Da sie beim plötzlichen Uebersäuern der alkalischen Lösungen ausgeschieden wird, so sollte hier eine Isomerisation stattfinden, bei der aus der Enolform durch die Wirkung der Säure etwa Aldoform entstehen konnte

$$\begin{array}{l} CHONa \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ C.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Auch diese Deutung musste bei dem schwierigen Formylphenylessigester schliesslich verlassen werden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass die feste β-Form wahrscheinlich eine zweite (geometrisch isomere) Enolform ist (Vgl. A. 413, 222, 1916). Die Bestimmung, welche geometrische Configuration der α - bezw. der β-Form des Formylphenyl-

1) A. 389, 275 (1812)

essigesters zuzuschreiben ist, stösst dabei noch auf Schwierigkeiten.

Liegen also beim Formylphenylessigester die Verhältnisse noch nicht völlig klar, so sind andererseits im Laufe der Zeit viele Beispiele für die merkwürdige Tatsache, dass bei der verschiedenen Art des Ansäuerns verschiedene Formen ausgefällt werden, aufgefunden worden. Vielleicht liegt eine Andeutung bereits vor in der Beobachtung von Claisen und Manasse[1]), dass beim Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung des Isonitrosokampfers eine niedriger schmelzende (130°) Form ausfällt, die erst durch Umlagerung den Schmelzpunkt 152—154° des „reinen" Produktes annimmt. Knorr[2]) hat erwähnt, dass das kanariengelbe Natriumsalz des Dibenzoylbernsteinsäureesters beim Behandeln der wässerigen Lösung mit Kohlensäure ein Gemisch der festen β- und γ-Form (Ketoform) liefert, während beim Zusatz von verdünnter überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte die α-(Enol-)Form ausfällt. Auch bei den Acetylangelikalaktonen liegen ähnliche Beobachtungen von Knorr[3]) vor. Die Sodalösung der α-(Enol-)Form gibt beim Einleiten von Kohlensäure die α-(Enol-)Form; verdünnte Mineralsäuren fällen aber das β-Isomere mit wenig α-gemischt. Etwas anders scheint sich die Lösung der β-Form in konzentrierter Lauge zu verhalten. Frische Lösungen sollen mit Mineralsäuren nur β-Form, nach dem Stehen oder Aufkochen aber α-Form geben, eine Erklärung für das verschiedene Verhalten bei der Ausfällung der Dia-

---

1) A. 274, 74 Anm. (1893).

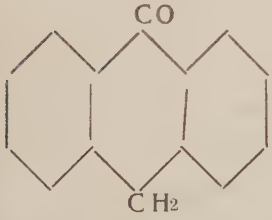
3) A. 303, 103 (1898).

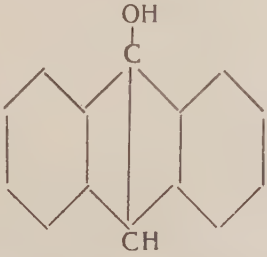
cetbernsteinsäureester gibt Knorr[1]), indem er feststellt, dass man die Enolform zur Vermeidung der Ketisierung so fällen müsse, dass man die Lösung des Salzes in die überschüssige Säure einträgt, nicht umgekehrt, da die Enolformen in Berührung mit zur Lösung unzureichenden Mengen Natronlauge oder mit ihren eigenen Salzen rasch ketisiert werden. Ferner hat Rabe[2]) beim Eintragen des Natriumsalzes des Alkylidendiacetessigesters in gut gekühlte überschüssige Schwefelsäure die labile Enolform erhalten, ein Verfahren, das nach Rabes Mitteilung schon vorher von L. Knorr[3]) beim Diacetbernsteinsäureester benutzt worden ist. Isomere Substanzen hat die verschiedene Art des Ansäuern weiterhin ergeben beim Methylester der Formylphenylessigsäure[4]), beim Formyldesoxybenzoin[5]). Bei diesen Formyl- bezw. Oxymethylenverbindungen sind die isomeren Formen nach neueren Untersuchungen nicht desmotrop-isomere, sondern wahrscheinlich geometrisch-isomere Enole. Aber auch entschieden desmotrop-isomere Substanzen sind nach dieser Methode erhalten worden als Beispiel mögen die o- und p-Bromphenylcyanbrenztraubensäureester[6]) erwähnt werden. Die gelben Enolformen mit Eisenchloridreaktion können erhalten werden, wenn man zu den alkalischen Lösungen, welche einen Ueberschuss von Alkali enthalten, bei 0° langsam verdünnte Salzsäure zufügt, die farblosen Ketoformen dagegen bei ge-

1) A. 306, 363 (1899).
2) B. 32, 87 (1899).
Vgl. A. 313, 177 u. f.
3) A. 293, 77 u. f. (1896).
4) A. 413, 242 (1917).
5) A. 379, 241 (1911).
6) B. 49, 2283 (1916).

wöhnlichem Ansäuern der Alkalisalzlösungen.

Hier wie bei den Formylphenylessigestern werden also die eisenfärbenden Enolformen durch langsames Ansäuern erhalten. In andern Fällen ist die Wirkung aber gerade umgekehrt, so dass wie bei den Phenylnitromethanen durch langsames Ansäuern die nicht aciden (sauern) Formen ohne Eisenchloridreaktion ausgefällt werden und durch plötzliches Uebersäuern die eisenfärbenden Enolformen. Das ist z. B. der Fall bei Oxal-β-β-diphenylpropionsäureester[1]). Weitere Beispiele, die allerdings nicht so vollkommen auf die Wirkung der verschiedenen Ansäuerungsarten untersucht sind, sind folgende: K. H. Meyer[2]) erwähnt das Acetessigsäureanilid, dessen verdünnte alkalisch gemachte Lösung beim Eintragen in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure stark enolhaltige Niederschläge gibt, die sich aber nach kurzer Zeit in das Keton verwandeln. Derselbe Forscher teilt mit, dass Anthron[3]) nach dem Lösen in Natronlauge beim Eintragen in eiskalte Schwefelsäure die Enolform, das Anthranol gibt





Wieder etwas anders verhält sich das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids nach Wohl[4]). Seine Zerlegung in

1) B. 50, 255 (1917).
2) B. 45, 2854 (1912).
3) A. 379, 37 (1911).
4) B. 40, 2282 (1907).

wässeriger Lösung lieferte je nach der Konzentration der verwandten Schwefelsäure zwei isomere Formen der Oxalessigsäure, die wahrscheinlich als geometrisch isomere (Oxymaleinsäure und Oxyfumarsäure) aufzufassen sind. Endlich wäre als hieher gehörig zu betrachten ein Verfahren, welches von W. Wislicenus und Silberstein[1]) als „Desmotropiereaktion" bezeichnet worden ist: man trägt alkalische Lösungen des Propionitriloxalesters in überschüssige eiskalte Schwefelsäure ein, der entstehende Niederschlag wird rasch ausgeäthert, die ätherische Lösung in zwei gleiche Teile geteilt, der eine Teil im Wasserbad vom Aether befreit und kurze Zeit erwärmt, wieder abgekühlt, mit Aether auf das ursprüngliche Volumen gebracht. Setzt man dann zu beiden Proben die gleiche Menge Alkohol und gleiche Anzahl von Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so färbt sich die erhitzt gewesene Probe intensiver, enthält also mehr Enolform als die andere Probe. Der ursprüngliche Niederschlag muss dementsprechend reicher an Ketoform gewesen sein, als dem durch Erhitzen erreichten Gleichgewichtszustand entspricht. Analog wie Propionitriloxalester verhalten sich Formylbernsteinsäureester, Formylpropionsäureester und andere.

In der Reihe stickstoffhaltiger Verbindungen kommen ähnliche Verhältnisse vor. So liefert nach Krückeberg[2]) die wässerige Lösung der Kaliumverbindung des Benzolazocyanessigesters durch Zersetzung mit der berechneten Menge

1) B. 43, 1828 (1910).
2) J. f. pr. Ch. 46, 579 (1892)
J. f. pr. Ch. 47, 591 (1893)
J. f. pr. Ch. 49, 321 (1894).

Säure oder mit Kohlensäure eine niedrig schmelzende stabile β-Form, durch Zusatz überschüssiger Essig- oder Salzsäure eine höher schmelzende labile α-Form. Dieselbe Beobachtung haben Bülow und Neber[1]) bei dem analog gebauten Cyanglyoxylsäureester [2. 4. Dichlorphenylhydrazon] gemacht. Aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes wird durch Kohlensäure die stabile gelbe, bei 177° schmelzende α-Form, durch überschüssige Mineralsäure die weisse labile bei 103° schmelzende β-Form gefällt. Die erstere halten Bülow und Neber für eine Hydrazon, die letztere für eine Cycloverbindung.

Bei diesen zahlreichen Beispielen ist es auffallend, dass in manchen Fällen, wo man es erwarten sollte, die verschiedene Art des Ansäuerns keine isomeren Formen gibt. So hat Michael[2]) zwar geglaubt, zwei verschiedene Formen des Oxalessigsäuremethylesters gefasst zu haben, es hat sich aber später herausgestellt, dass diese Angabe unrichtig ist. Zwei Verbindungen, die den Formylphenylessigestern sehr ähnlich sind, lassen sich ebenfalls nicht in isomere Formen überführen, der Formylhomophtalsäureester von Dickmann und Meiser[3]) und das Formylbenzylcyanid[4]).

Es schien nun von Interesse zu sein, eine Untersuchung darüber anzustellen, wie weit die Methode der verschiedenen Fällungsart zu isomeren Formen führen könne. In den von mir untersuchten Fällen war das Ergebnis

1) B. 49, 2182 (1916).
2) B. 39, 206 (1906).
3) B. 41, 3257 (1908).
4) A. 291, 202 Anm. (1896).

zumeist negativ (so bei den folgenden Verbindungen: Isatin, Isatin-2-anil, Camphocarbonsäureester, Oxytrisdiketohydrinden, Formylessigester, Oxalessigester, Formylbrenzweinsäureester, Formylhomophtalsäureester, Oxalcrotonsäureester, Acetessigsäureanilid, Benzoylessigsäureanilid, Dioxymaleinsäure-, Methyl- und Aethylester). Gelungen sind die Versuche nur bei zwei Formylverbindungen. Der Benzoylaldehyd

$$C_6H_5.CO.CH_2.CHO$$

gibt beim Uebersäuern der alkalischen Lösung die bekannte Form (schwach gelbliches Oel mit schwach roter Eisenchloridreaktion), beim Einleiten von Kohlensäure einen intensiv gelben, flockig amorphen Niederschlag, der aber nicht völlig rein dargestellt werden konnte. Durch Kondensation von Ameisensäureester mit Phenylbernsteinsäureester habe ich den Formylphenylbernsteinsäureester als ein dickflüssiges Oel erhalten, dessen alkalische Lösung sowohl bei der Kohlensäurefällung wie beim Uebersäuern mit Schwefelsäure gelbe amorphe schmierige Niederschläge liefert, von denen aber der erstere durch eine intensiv rote Eisenchloridreaktion ausgezeichnet ist, der letztere nur eine unansehnliche braunrote Färbung gibt. Endlich zeigte der Benzoylphenylessigester zwei verschiedene Formen. Hier wird durch Kohlensäurefällung die stabile Ketoform erhalten, durch Uebersäuern die eisenfärbende Enolform, die aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden konnte.

Regeln darüber, in welchen Fällen die verschiedene Art des Ansäuerns isomere Formen zu geben vermag, lassen sich nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht aufstellen.

Da es mir gelang den Benzoylphenylessigester in befriedigender Ausbeute darzustellen, so habe ich mich der näheren Untersuchung dieser Substanz zugewendet.

Experimenteller Teil.

Isatin.

I. Eine Lösung von Isatin in der berechneten Menge Natronlauge wird durch Kohlensäure nicht gefällt.

II. Durch Einturbinieren der alkalischen Isatinlösung in eiskalte Schwefelsäure (25%) erhält man zunächst keine Fällung, nach längerem Stehen kristallisiert gewöhnliches Isatin (Smp. 200—201°) aus.

III. 1 g Isatin wurde in 7,5 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge gelöst und 5%ige Schwefelsäure in die alkalische Lösung einturbiniert. Es fällt sofort das gewöhnliche Isatin aus.

Isatin-2-anil.

Die Darstellung erfolgte nach Pummerer[1]) durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung wurde das Isatin-2-anil-hydrochlorid erhalten und mit diesem folgende Versuche angestellt:

I. 0,9 g Isatin-2-anil-hydrochlorid werden in 5 ccm Eiswasser gelöst und dazu langsam unter Umschütteln eine Lösung von 0,3 g Kaliumkarbonat in 25 ccm Wasser gege-

1) B. 42, 4269 (1909).
B. 44, 343 (1911).

ben. Es fiel die gelbe Form des Isatin-2-anils aus.

II. 0,9 g Isatin-2-anil-hydrochlorid werden in 25 ccm Eiswasser gelöst und diese Lösung langsam unter Umschütteln zu einer Lösung von 0,3 Kaliumkarbonat in 5 ccm Wasser gegeben. Es wurde gleichfalls die gelbe Form des Isatin-2-anils erhalten.

Champhocarbonsäureäthylester.

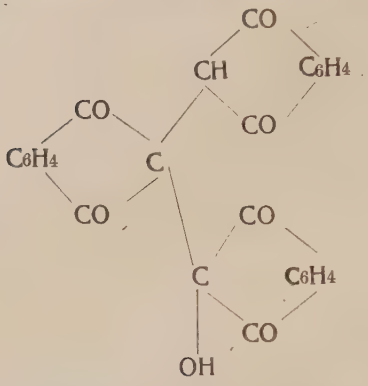
Die Darstellung erfolgt nach einer von W. Wislicenus und Koken[1]) gegebenen Vorschrift durch Kohlenoxydspaltung des Kampheroxalesters. Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man zu einer absolut ätherischen Lösung des Esters die berechnete Menge Natrium in Drahtform gibt, worauf sich das Natrium unter Abscheidung eines schwach gelblichen Niederschlags, des Natriumsalzes, auflöst. Die feingepulverte Natriumverbindung wird in eiskalte 25% ige Schwefelsäure unter Turbinieren eingestreut. Es wird eine zähe farblose, bald kristallisierende Ausscheidung bemerkt, die sich nach dem Umkristallisieren aus Benzol als Kampher erwies.

Oxytrisdiketohydrinden.

Der Körper wurde dargestellt nach Liebermann[2]) aus dem durch Umsetzung von Natriumdiketohydrindencar-

1) Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus.
2) B. 33, 2433 (1900).
B. 34, 2149 (1901).

bonsäureester mit Jod erhaltenen Trisdiketohydrinden durch Kochen mit Kalilauge unter Luftzutritt



Die Versuche, durch verschiedene Art des Ansäuerns der wässerigen Kaliumsalzlösung das einemal die gelbe bei 225—228° schmelzende Form, das anderemal die rote bei 218°—219° schmelzende Form zu erhalten führten zu keinem Ergebnis. Bei beiden Fällungsarten wurde die rote Form des Oxytrisdiketohydrindens erhalten.

Formylessigester.[1])

Fällungsversuche mit dem Natriumsalz.

I. 5 g Natriumsalz werden in 75 ccm Eiswasser gelöst und tropfenweise in eiskalte 30% ige Schwefelsäure einturbiniert; es tritt keine sichtbare Veränderung auf. Die Flüssigkeit wird ausgeäthert und nach dem Trocknen der Aether verdunstet, indem man einen trockenen Luftstrom hindurchsaugt. Es hinterblieb ein gelbbraunes Oel, das teilweise erstarrt und eine rote Eisenchloridreaktion gibt. Die Kristalle erwiesen sich als Formylglutaconsäureester.

1) B. 20, 2931 (1887).
A. 316, 31 (1901).

II. In eine eiskalte Lösung von 5 g Natriumsalz in 75 ccm Wasser werden ca. 100 ccm $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure tropfenweise einturbiniert. Wenn etwa die Hälfte der Schwefelsäure zugeflossen ist, beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben unter Abscheidung eines gelblichen Oeles, das nach 2-stündigem Stehen erstarrt. Nach Kristallform und Schmelzpunkt liegt auch hier der Formylglutaconsäureester vor.

Durch verschiedene Umsetzung der Natriumsalzlösungen mit Kupferchloridlösung wurden beidesmal grüne Schmieren erhalten, die sich nicht weiter aufarbeiten ließen.

Oxalessigester.

Kupferverbindung:

I. 2 g Natriumsalz werden in 60 ccm Eiswasser gelöst und in eiskalte 20% ige überschüssige Kupferchloridlösung einturbiniert. Der sich abscheidende flockige bläulich grüne Niederschlag ist das gewöhnliche Kupfersalz des Oxalessigesters vom Schmelzpunkt 140°.

II. In eine Lösung von 2 g Kupferchlorid in 50 ccm Wasser wird eine kalte Lösung von 2 g Natriumsalz in 30 ccm Wasser einturbiniert.

Man erhält auch hier das gewöhnliche Kupfersalz des Oxalessigesters.

Formylbrenzweinsäureester.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.CHO \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Der Ester wurde nach Fichter und Rudin[1]) durch Kondensation von Brenzweinsäureester und Ameisensäureester mittels Natriumäthylat dargestellt. Der Ester wurde nach den gleichen Angaben der Verfasser der Vakuumdestillation unterworfen und es wurden so zwei Fraktionen erhalten:

Fraktion I bei 12 mm Sdp. 133—140°
II „ 12 „ „ 140—144°

Beide Fraktionen geben violettrote Eisenchloridreaktion und lösen sich zum Teil in Kalilauge auf. Von 15 g der Fraktion II lösten sich 13 g Kalilauge auf. Mit der Fraktion II wurden folgende Versuche angestellt: 5 g der Fraktion II werden mit eiskalter 10%iger Kalilauge geschüttelt, wobei sich der grösste Teil mit gelbroter Farbe auflöst. Nicht gelöste Oeltröpfchen werden mit wenig Aether aufgenommen. Die alkalische Lösung wird mit Aether überschichtet und mit eiskalter 25%iger Schwefelsäure versetzt. Es scheidet sich ein farbloses Oel aus, das in den Aether geht, die ätherische Lösung gibt eine rotviolette Eisenchloridreaktion.

1) B. 37, 1610 (1904).

Das Kaliumsalz des Formylbrenzweinsäureesters wurde in Form gelblicher undeutlicher Kristalle erhalten durch Umsetzung des Esters mit alkoholisch ätherischer Kaliumäthylatlösung. Es wurden folgende Versuche damit angestellt:

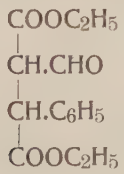
Fällung mit Kohlensäure:

1,5 g Kaliumsalz werden in 15 g Wasser gelöst und in der Kälte Kohlensäure eingeleitet. Nach ca. 20 Minuten trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines schwach gelblichen Oeles, das mit Aether aufgenommen eine weinrote Eisenchloridreaktion gibt.

Fällung mit Schwefelsäure:

2 g Kaliumsalz werden in 20 g Wasser gelöst und in eiskalte überschüssige 25%ige Schwefelsäure tropfenweise einturbiniert. Es scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes Oel aus, das mit Aether aufgenommen nach Zusatz der gleichen Menge Alkohol und Eisenchlorid eine schwach rötliche Farbe zeigt. Dieses zeigt nach 24stündigem Stehen die intensive weinrote Eisenchloridreaktion wie die Fällung mit Kohlensäure.

Formylphenylbernsteinsäureester.

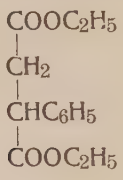


Phenylbernsteinsäure wurde nach der von Alexander[1]) beschriebenen Methode dargestellt durch Umsetzung von

1) A. 258, 70 (1890).

Natriummalonester mit Phenylbromessigester, Verseifung des entstandenen Phenylcarboxylbernsteinsäureesters zur Säure und Erhitzen dieser Säure auf den Schmelzpunkt, wobei Kohlendioxydabspaltung eintritt.

Phenylbernsteinsäurediäthylester



Phenylbernsteinsäure wird in überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 2-tägigem Stehenlassen gießt man in Wasser, wobei sich der Ester in öliger Form abscheidet. Zur vollkommenen Abscheidung des teilweise suspendierten Oeles setzt man noch Kochsalz zu. Beim Stehen in der Kälte erstarrt das Oel zu einer fein kristallinischen Masse vom Schmelzpunkt 35—36°. Zur Reinigung wurde der Ester der Vakuumdestillation unterworfen, wobei bei 190—195° und 25 mm ein farbloses Oel übergeht, das in der Kälte zu feinen Nädelchen erstarrt. Der Ester schmilzt bei 38°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Petroläther.

0,1482 g geben 0,3652 g CO_2 und 0,0981 g H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$		Gefunden
C	67,2%	67,2%
H	7,2%	7,4%

Kondensation von Phenylbernsteinsäureester mit Ameisensäureester.

3,68 g Natrium (2 Mol.) werden in Drahtform in ca. 200 ccm. absoluten Aether gepreßt und ein Gemisch von 20 g (1 Mol.) Phenylbernsteinsäureester und 12,2 g (2 Mol.) Ameisensäureester, der über Chlorcalcium und Kaliumkarbonat getrocknet war, auf einmal zugegeben. Zuerst tritt nur eine sehr schwache Reaktion ein, die aber sofort lebhafter wird, wenn man wenige Tropfen ganz absoluten Alkohols zufügt. Die Flüssigkeit wird braungelb, daneben scheidet sich ein gelber körniger Niederschlag aus. Nach 24-stündigem Stehen und einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist alles Natrium verschwunden. Man schüttelt mit Eiswasser, säuert die wässrige Lösung in der Kälte an und nimmt das ausgeschiedene gelbe Oel mit Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein zähes braunrotes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel zurück, das eine tief dunkelrote Eisenchloridreaktion zeigt. Bei der Destillation im Vakuum geht bei 15 mm zwischen 150° und 160° ein schwach gelb gefärbtes, zähes Oel über, das eine tiefrote violettstichige Eisenchloridreaktion gibt. Im Kolben blieb als Rückstand eine zähe dunkelbraune Masse. Weder durch Eintauchen in ein Kältegemisch noch durch Verreiben mit Aether oder Petroläther kann das Oel zur Kristallisation gebracht werden. Schüttelt man eine alkoholische Lösung des Esters mit Kupferacetatlösung, so tritt zuerst eine Grünfärbung auf, bei weiterem Zufügen von Kupferacetat, scheiden sich geringe Mengen eines dunkelgrünen Oeles ab, das mit Aether aufgenommen wird. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt eine dunkelgrüne zähe Schmiere zurück.

Zur Darstellung des Natriumsalzes werden 0,67 g Natrium in Drahtform in absoluten Aether gepreßt und 8 g Ester zugegeben. Das Natrium löst sich allmählich auf unter Gelbbraunfärbung der Flüssigkeit. Die Lösung wird mit Eiswasser ausgeschüttelt, die wässerige Lösung durch Hindurchleiten eines trockenen Luftstroms in der Kälte vom Aether befreit. Die in zwei Teile geteilte Lösung wird auf folgende zwei Arten zersetzt:

Kohlensäurefällung:

Beim Einleiten von Kohlensäure fällt eine gelbe zähe Schmiere aus, die mit Aether aufgenommen wird. Beim Versetzen dieser Lösung mit wenig Alkohol und 3 Tropfen Eisenchloridlösung tritt eine tiefrote Farbe auf.

Schwefelsäurefällung:

Die Natriumsalzlösung wird tropfenweise in eiskalte überschüssige 25%ige Schwefelsäure einturbiniert. es scheiden sich gelbe amorphe Flocken aus. Mit denselben Mengen Aether aufgenommen wie bei der Kohlensäurefällung, mit Alkohol und 3 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt geben sie eine braunrote Reaktion. Nach ca. 24 Stunden ist der Unterschied der beiden Eisenchloridreaktionen nicht mehr so stark. Beide Lösungen zeigen eine annähernd gleiche rote Farbe. Die ätherischon Lösungen beider Fällungen im Vakuum verdampft, hinterlassen beidesmal ein gelbes zähes Oel, dessen Eisenchloridreaktion beidesmal gleich ist.

Formylphenylbernsteinsäureester + Phenylhydrazin.

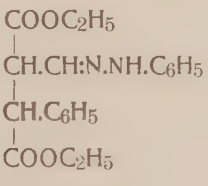
Gibt man molekulare Mengen Ester und Phenylhydrazin zusammen, so tritt sofort Reaktion ein unter Wasserabscheidung. Man erwärmt das Reaktionsgemisch im Oelbad auf 150°, bis keine Gasentwicklung mehr sichtbar ist. Die entstandene braunrote Masse wird mit wenig Aether verrieben, wodurch gelblich weisse Kristalle entstehen. Das Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert und stellt so feine farblose Nadeln vom Smp. 158—159° dar.

0,1623 g geben 0,4189 g CO_2 und 0,0841 g H_2O

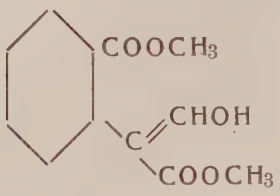
0,1487 „ „ 11,6 ccm N bei 18° und 729 mm

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_4N_2$		Gefunden
C	70,8%	70,4%
H	5,6%	5,8%
N	8,7%	8,6%

Es liegt also hier ein Phenylhydrazon des Formylphenylbernsteinsäureesters vor



Formylhomophtalsäuremethylester



Der Ester bezw. dessen Natriumsalz wurde nach der von Dieckmann und Meiser[1]) beschriebenen Methode dargestellt.

Versuch der verschiedenen Fällung des Natriumsalzes.

I. 1 g Natriumsalz wird in 50 ccm eiskaltem Wasser gelöst und langsam tropfenweise in eiskalte überschüssige 30%ige Schwefelsäure einturbiniert. Es scheidet sich ein flockiger gelblicher Niederschlag aus, der sofort mit Aether aufgenommen auf Zusatz von Alkohol und Eisenchlorid keine Färbung gibt. Beim Abfiltrieren wird der Niederschlag zähflüssig und zeigt in Alkohol gelöst auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv braunviolette Färbung.

II. 1 g Natriumsalz wird in 10 ccm Wasser gelöst, in diese Lösung in der Kälte unter Umschütteln $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure einturbiniert. Es entsteht eine gelbliche schmierige Ausscheidung, die nach dem Abfiltrieren mit Aether, Alkohol und Eisenchlorid sofort dieselbe braunviolette Färbung gibt wie bei Versuch I.

III. 1 g Natriumsalz wird in 50 ccm Eiswasser gelöst und in diese Lösung in der Kälte Kohlensäure eingereitet. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Flüssigkeit sich

1) B. 41, 3253 (1908).

schwach zu trüben, ohne dass jedoch bei längerem Kohlensäureeinleiten eine Ausscheidung entsteht, wohl infolge der sauren Eigenschaften des Esters. Auch bleibt die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung bestehen. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich fast farblose Nadeln aus, die aus verdünntem 90% igem Alkohol umkristallisiert Kristallform und Schmelzpunkt (97°) des Isocumarin-4-carbonsäuremethylesters zeigen.

Oxalcrotonsäureester[1])

Das Kaliumsalz wird in guter Ausbeute durch Kondensation von Oxalester und Crotonsäureester mittels Kaliumäthylat gewonnen und auf folgende zwei Arten zersetzt:

I. Eine etwa 20% ige wässerige Lösung des Kaliumsalzes wurde in eiskalte überschüssige 25% ige Schwefelsäure tropfenweise einturbiniert. Es schied sich sofort ein hellgelber kristallinischer Niederschlag aus. Abfiltriert, gewaschen und getrocknet zeigte er den Schmelzpunkt von 72° des Oxalcrotonsäureesters und gab tief braunrote Eisenchloridreaktion.

II. In eine eiskalte 20% ige Kaliumsalzlösung wird tropfenweise eine sehr verdünnte $\frac{n}{20}$ Schwefelsäure ein-

1) Lapworth, Journ. chem. Soc. 79, 1276 (1901). Vgl. J. f. pr. Ch. 95, 270—271 Anm. (1917).

turbiniert. Der entstehende hellgelbe Niederschlag ist in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem bei Versuch I gewonnenen Produkt.

Anmerkung:

Versuch einer Kohlenoxydspaltung beim Oxalcrotonsäureester.

Genau abgewogene Mengen des aus Petroläther umkristallisierten Esters wurden in einer Kohlensäureatmosphäre das einemal auf 200°, das andermal auf 250° erhitzt. Gasentwicklung trat nicht auf. Geringe Mengen destillierten in eine Vorlage über. Der Rückstand war dunkelbraun, zäh und kristallisierte nicht. Auch zeigte er keine Eisenchloridreaktion.

Acetessigsäureanilid[1])

$CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$

Fällungsversuche:

I. Lässt man eine verdünnte alkalische Lösung des Anilids in überschüssige $-5°$ kalte 25%ige Schwefelsäure eintropfen, so scheidet sich anfangs ein milchig weisses Oel aus, das zu farblosen Kristallen erstarrt. Die schmelzen bei 85° und geben eine starke rotviolette Eisenchloridreaktion.

II. Leitet man in die verdünnte alkalische Lösung des Anilids in der Kälte Kohlensäure ein, so resultiert das gleiche Produkt wie bei Versuch I. Durch Kohlensäure wird nur ein sehr kleiner Teil gefällt, der Rest kann durch Schwefelsäure gefällt werden.

III. Lässt man zu der alkalischen Lösung des Ani-

1) K. H. Meyer, B. 45. 2843 (1912).

lids verdünnte Essigsäure bis zur teilweisen Zersetzung zutropfen, so erhält man wieder das gleiche Produkt wie bei I und II. Auffallenderweise zeigen die Fällungen I und II eine hellrosa Farbe. Die Eisenchloridreaktionen der in Alkohol gelösten Produkte I, II und III zeigen keinen Unterschied. Auch wenn die Eisenchloridreaktionen nach den Angaben K. H. Meyers ausgeführt wurden durch Lösen des Esters in Chloroform, Zusatz von kaltem Alkohol und dem gleichen Volumen Wasser, so war nur ein ganz unmerklicher Unterschied zwischen den Reaktionen der drei verschiedenen Fällungen zu bemerken.

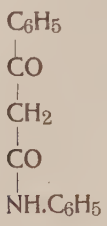
Kupfersalz des Acetessigsäureanilids.

Für das Acetessigsäureanilid ist die Kupferverbindung sehr charakteristisch. Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Anilids wässerige Kupferacetatlösung, so fällt sofort ein schöner gelbgrüner kristallinischer Niederschlag aus. Das Kupfersalz ist in Alkohol mäßig leicht löslich, in Benzol dagegen sehr schwer. In Aceton ist es sehr leicht löslich. Man kristallisiert aus Alkohol um und erhält so kleine undeutliche rechteckige Blättchen von Smp. 227° (u. Zers.).

0,1796 g geben 0,0343 g CuO

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N\frac{Cu}{2}$		Gefunden
Cu	15,30 %	15,20 %

Benzoylessigsäureanilid[1])



Fällungsversuche:

I. Eine verdünnte alkalische Lösung des Benzoylessigsäureanilids wird langsam in —5° kalte 30%ige Schwefelsäure eintropfen gelassen. Man erhält schneeweiße Kristalle vom Smp. 106—107° die eine blauviolette Eisenchloridreaktion geben. Bei einer Wiederholung des Versuches unter den gleichen Bedingungen fiel zuerst ein gelblich zähes Oel aus das bald erstarrte, starke Eisenchloridreaktion gab und bei 105° schmolz.

II. Beim Einleiten von Kohlensäure in die gekühlte alkalische Lösung des Anilids wird dasselbe normale Anilid erhalten wie bei I.

Kupferverbindung des Benzoylessigsäureanilids.

Man erhält die Kupferverbindung leicht in Form eines schön grünen kristallinischen Niederschlags durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Anilids mit Kupferacetatlösung. In heißem Alkohol ist sie schwer löslich (beträchtlich schwerer als das Kupfersalz des Benzoylessigesters). Noch schwerer löslich in Benzol, dessen heiße Lösung nur schwachgrün ist. Daraus kristallisieren beim Abkühlen kleine Mengen sehr feiner Stäbchen. Viel leichter löslich in Aceton,

1) Knorr, A. 245, 373 (1888).

dessen Lösung selbst nach dem Erkalten stark grün gefärbt ist, es kristallisieren daraus grüne Nädelchen. Sehr schwer löslich in heißem Chloroform; durch Eisessig wird es sofort zersetzt. 3 g rohes Kupfersalz werden aus 140 ccm Aceton umkristallisiert. Erst beim Hinzugeben der letzten 10 ccm Aceton in der Wärme tritt plötzlich Lösung ein. Die Lösung ist dunkelgrün gefärbt.

Die aus Aceton umkristallisierte Kupferverbindung des Benzoylessigsäureanilids schmilzt bei 234—235° (u. Zers.).
0,2563 g geben 0,0384 g CuO
0,1782 „ „ 8,2 ccm N (738 mm, 14°)

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N\frac{Cu}{2}$		Gefunden
Cu	11,8%	11,97%
N	5,19%	5,25%

Benzoylacetaldehyd.

$C_6H_5CO.CH_2.CHO$

Die Darstellung des Natriumsalzes des Benzoylacetaldehyds erfolgte nach den Angaben von Claisen und Fischer[1]) durch Kondensation von Ameisensäureester und Acetophenon mittels Natrium in absolut ätherischer Lösung.

1) B. 20, 2192 (1887).

Versuche der verschiedenen Fällung des Natriumsalzes

I. Fällung mit Schwefelsäure:

In eiskalte überschüssige 25%ige Schwefelsäure wird eine 10%ige wässerige Natriumsalzlösung tropfenweise einturbiniert. Es scheidet sich ein schwach gelbliches Oel aus, das mit Aether aufgenommen eine tiefrote Eisenchloridreaktion gibt.

II. Fällung mit Kohlensäure:

Man leitet in eine gut gekühlte 10%ige wässerige Lösung des Natriumsalzes Kohlensäure ein. Nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb, es scheidet sich ein intensiv gelber Niederschlag aus, der an die Luft gebracht bald zu einem gelben zähen Oel zerfließt. Filtriert man ab und versetzt die noch stark gelb gefärbte Lösung langsam tropfenweise unter Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, so läßt die intensive Gelbfärbung nach, es scheidet sich das schon bei der „Schwefelsäurefällung" (I) beobachtete schwach gelb gefärbte Oel aus. Durch Wägen dieses nachträglich abgeschiedenen Oels wurde festgestellt, daß nach 1½stündigem Einleiten von Kohlensäure nur 25% in Form des festen gelben Niederschlags sich abschieden. Nimmt man die abgeschiedenen gelben Flocken sofort mit Aether auf, so zeigt sich auf Zusatz von Alkohol und Eisenchlorid dieselbe tiefrote Färbung wie bei der „Schwefelsäurefällung".

Der durch Kohlensäure gefällt gelbe flockige Niederschlag wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Aether im Vakuum verdampft. Man beobachtet vorübergehend eine flockig gelbe Ausscheidung, die aber, wenn aller Aether

verdampft ist, zu einem zähen dunkelgelben Oel zerfließt, das noch die gleiche Eisenchloridreaktion gibt.

Schüttelt man die ätherische Lösung der „Schwefelsäurefällung“ mit Kupferacetatlösung, so scheidet sich sofort ein dunkel olivgrüner Niederschlag des Kupfersalzes des Benzoylacetaldehyds ab, das aus Benzol umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 204—205° zeigte.

Schüttelt man die ätherische Lösung der „Kohlensäurefällung“ zweimal mit Kupferacetatlösung, so findet keine Auscheidung statt, die ätherische Lösung wird nur grün gefärbt. Aus der ätherischen Lösung kamen nach mehrtägigem Stehen blättchenförmige Kristalle heraus, die den Schmelzpunkt des Kupfersalzes zeigten. Die abfiltrierte ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdampfen des Aethers im Vakuum eine gelbbraune zähe Schmiere.

Ein Versuch, eine wässerige Natriumsalzlösung des Benzoylacetaldehyds durch verschiedene Umsetzungen mit Kupferchloridlösung in das Kupfersalz überzuführen, ergab beidesmal dasselbe Resultat, die normale Kupferverbindung.

Anilid des Benzoylacetaldehyds.

Durch Einturbinieren einer wässerigen Natriumsalzlösung in eine Lösung von salzsaurem Anilin wurde das gleiche Anilid vom Smp. 138° erhalten wie auf dem umgekehrten Wege.

Sowohl aus der „Kohlensäurefällung“ als auch aus der Schwefelsäurefällung wurde das gleiche Anilid erhalten wenn man deren ätherische Lösungen mit 1 Mol. Anilin versetzt. Eine konzentriert alkoholische Lösung des Anilids gibt mit Eisenchlorid beim Erwärmen eine tiefrote Färbung.

Dioxymaleinsäurediäthylester.

Die Darstellung erfolgte nach Fenton und Wilks[1]) durch Veresterung der nach den gleichen Angaben durch Oxydation von Weinsäure mittels Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Dioxymaleinsäure.

Ein Versuch, die beiden von Fenton aufgefundenen Formen durch die Methode der verschiedenen Fällungen zu erhalten, führte zu keinem Ziel. Die Fenton'schen Angaben über das Verhalten der beiden Formen, die durch einfache Trennung mit Aether erhalten werden, konnten teilweise ergänzt und erweitert werden. Die Eigenschaften der sogenannten α- und β-Form sind im folgenden in einer Tabelle zusammengestellt.

α-Form	β-Form
Smp. 65—68° im Jenaer Glas	Smp. 127—129° im Jenaer Gl.
Gasentwicklung bei 180°	Gasentwicklung bei 180°
in Alkohol sehr leicht löslich	in Alkohol etwas schwerer löslich
Ein Tropfen Eisenchloridlösung zu der alkoholischen Lösung nicht sehr intensive, sofort wieder verschwindende Blaufärbung (Oxydation). Eine Spur Natriumacetatlösung zu dieser Lösung gibt Braunfärbung, die sich im Laufe einer halben Minute in eine Blaufärbung verwandelt	mit Eisenchloridlösung keine Färbung Auf Zusatz von Natriumacetat zu dieser Lösung Blaufärbung rascher, hat aber zunächst denselben Farbton
leicht löslich in Petroläther, in langen dünnen Nadeln wieder auskristallisierend	sehr schwer löslichen Petroläther

1) J. Ch. Soc. 101, 1570 (1912).

in alkoholischer Lösung mit Kupferacetat sofortiger Niederschlag von CuOH, der beim Kochen in Cu_2O übergeht, nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad die gleichen Reaktionen mit Kupferacetat und Eisenchlorid	Zuerst keine Färbung mit Kupferacetat, blaugrüne Lösung, nach etwa 5 Minuten beginnt eine gelbliche CuOH-Auscheidung, beim Erwärmen rasche Bildung von Cu_2O.
aus Petroläther umkristallisiert lange Nadeln vom Smp. 67—68°.	Aus Alkohol in kurzen, feinen Nädelchen kristallisierend, aus Benzol in büschelig verzweigten feinen Fäden von Smp. 128—129°.

Dioxymaleinsäuredimethylester.

Der Ester löst sich mit gelber Farbe in der berechneten Menge (2 Mol.) Natronlauge.

I. In eiskalte 25%ige Schwefelsäure wird eine alkalische Lösung des Dimethylesters einturbiniert. Die abgeschiedenen Kristalle zeigten nach dem Abfiltrieren und Trocknen einen Schmelzpunkt von 160°. Eine alkoholische Lösung reduziert sofort Kupferacetatlösung und gibt mit Eisenchloridlösung eine vorübergehende Grünfärbung.

II. In die Natriumsalzlösung wurde sehr verdünnte Schwefelsäure einturbiniert. Der entstandene Niederschlag zeigte die gleichen Eigenschaften wie bei Versuch I.

Ueber den Benzoylphenylessigester

(Desoxybenzoincarbonsäureester).

Einleitung.

Esterkondensationen mit Benzylcyanid als Methenkomponente.

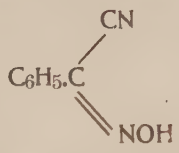
Die im Jahre 1886 von W. Wislicenus[1]) und im Jahre 1887 von L. Claisen und Lowmann[2]) aufgefundenen Methode der Esterkondensation hat im Laufe der Jahre eine weitgehende Ausdehnung erfahren. Sie besteht in der Vereinigung von Säureestern mit Substanzen, welche eine reaktionsfähige Methylengruppe enthalten, wobei als Kondensationsmittel Natrium oder Natriumäthylat, später auch Kalium und Kaliumäthylat dienen. Die beiden aufeinanderwirkenden Klassen von Stoffen haben W. Wislicenus und W. Silberstein[3]) als Esterkomponente und Methenkomponente unterschieden. Die meist verwendete Methenkomponente ist wohl der Essigsäureäthylester gewesen. Die in dieser Arbeit benutzte Methenkomponente ist das Benzylcyanid. Zum erstenmal ist es wohl von Frost[4]) benutzt worden, welcher es mit Amylnitrit und einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat kondensierte. Er erhielt dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_5H_{11}O.NO + C_2H_5ONa = C_6H_5.C(=NONa)CN + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH$$

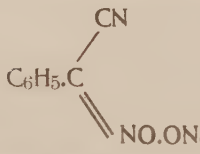
das Natriumsalz des Isonitrosobenzylcyanids und in analoger

1) B. 19, 3225 (1886).
2) B. 20, 651 (1887).
3) B. 43, 1825 (1910).
4) Ann. 250, 163 (1888).

Weise das Kaliumsalz mittels Kaliumalkoholats



In ganz analoger Weise haben W. Wislicenus und A. Endres[1]) Aethylnitrat mit Benzylcyanid kondensiert und dabei in sehr guter Ausbeute (70—80% der Theorie) das Natriumsalz des Phenylisonitroacetonitrils erhalten.



Aus Oxalsäureäthylester und Benzylcyanid hat E. Erlenmeyer jr.[2]) den Phenylcyanbrenztraubensäureester

Volhard[3]) unter Anwendung der doppelten Menge Oxalester das Dinitril der Diphenylketipinsäure dargestellt

Diese Reaktionen gaben alle befriedigende Ausbeuten. Weniger günstig verlief ein Versuch von Fleischhauer[4]) Bernsteinsäureester und Benzylcyanid zu kondensieren.

Eine größere Anzahl von Versuchen haben Walther und Schickler[5]) veröffentlicht. Sie haben Ameisensäure-

1) B. 35, 1757 (1902).
2) B. 22, 1483 (1889).
3) Ann. 282, 49 (1894).
4) J. f. pr. Ch. 47, 390 (1893).
5) J. f. pr. Ch. 55, 308 (1897).

ester, Essigester, Propionsäureester, Buttersäureester, Benzoesäureester nebst seinen Chlor- und Nitrosubstitutionsprodukten, Phtalsäureester und Phenylessigester mit Benzylcyanid kondensiert. Sie verwendeten dabei als Kondensationsmittel trockenes Natriumäthylat. Die Ausbeuten scheinen in den meisten Fällen wenig gut gewesen zu sein. Bei Anwendung von Benzoesäureester z. B. überstieg sie nicht 20 % der Theorie (a. a. O. S. 309). Recht gute Ergebnisse (65—70 % der Theorie) erzielte W. Beckh[1]) bei der Kondensation von Essigester mit Benzylcyanid, indem er als Kondensationsmittel eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat benutzte. Endlich sei noch eine Mitteilung von Hessler[2]) erwähnt, der aus Kohlensäureester und Benzylcyanid den Phenylcyanessigester dargestellt hat.

1) B. 31, 3160 (1898).
2) Am. Chem. Journ. 32, 119, (1904).

Allgemeiner Teil.

Auf Grund von Erfahrungen über die Esterkondensation habe ich versucht, die Walther und Schickler'sche Synthese des Cyandesoxybenzoins aus Benzoesäureester und Benzylcyanid zu verbessern. Es gelang nun in der Tat die Ausbeute auf 80 % der Theorie zu steigern, durch Anwendung des metallischen Kaliums als Kondensationsmittel.

Es ist früher schon wiederholt beobachtet worden, daß als Kondensationsmittel Kalium dem Natrium, Kaliumäthylat dem Natriumäthylat überlegen ist, so daß manche Synthesen, die mit Natrium nicht durchführbar sind, bei der Anwendung von Kalium gute Ausbeuten geben. Das ist z. B. der Fall bei den Kondensationen von Amylnitrit und Aethylnitrat mit Fluoren [1]), von Aethylnitrat mit Phenylessigester und p-Brombenzylcyanid[2]), von Oxalester mit Aethylencyanid[3]), p-Brombenzylcyanid[4]), Propionitril[5]), Bernsteinsäureester[6]), Phenylmethylpyrazolon[7]), β-β-Diphenylpropionsäureester[8]), Aethoxycrotonsäureester[9]), dann von Ameisensäureester mit Fluoren[10]) und von Benzoesäureester mit Fluoren[11]).

1) B. 41, 3334 (1908).
2) B. 42, 1930 (1909).
3) B. 41, 3761 (1908).
   B. 43, 229 (1910).
4) B. 41, 4123 (1909).
5) B. 43, 1825 (1910).
6) B. 44, 1564 (1911).
7) B. 46, 3395 (1913).
8) B. 50, 254 (1917).
9) J. f. pr. Ch. 95. 281 (1917).
10) B. 42, 785 (1909).
11) B. 48, 1320 (1915).

Bei der von mir untersuchten Kondensation von Benzoesäureester mit Benzylcyanid wurden folgende Erfahrungen gemacht: Die Ausbeute an dem als Kondensationsprodukt auftretenden Cyandesoxybenzoin mit Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung betrug etwa 25 % der Theorie. Durch Anwendung von metallischem Kalium ohne Lösungsmittel stieg sie auf ungefähr 39 %. Als endlich Kalium unter Benzol als Lösungsmittel angewendet wurde, konnten 80 % erzielt werden. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CN + K =$$

$$C_6H_5.C(OK) : \underset{\displaystyle CN}{\overset{}{C}}.C_6H_5 + C_2H_5OH$$

Das Cyandesoxybenzoin bildet, wie Walther und Schickler angeben, farblose rhombische Blättchen. Ich habe die Substanz aus Eisessig umkristallisiert und den Schmelzpunkt etwas höher gefunden (91—92°), während Walther und Schickler 87—90° angeben. Die genannten Forscher erwähnen nichts von einer Eisenchloridreaktion. Auch ich habe davon nichts bemerkt. Nur wenn man eine ganz geringe Spur Alkali einer alkoholischen Lösung zufügt, dann entsteht auf Zusatz von Eisenchlorid eine tiefbraune, aber vergängliche Färbung.

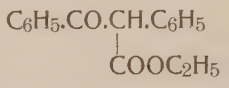
Mit Anilin reagiert das „Cyanid" in normaler Weise unter Wasseraustritt. Das Anilid bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 201°

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \;\;\; | \\ \quad\;\; N \; CN \\ \quad\;\; | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

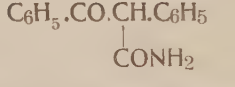
Wie schon Walther und Schickler fanden, kann man das Cyanid durch Alkohol und Chlorwasserstoff in den

Benzoylphenylessigester
(Desoxybenzoincarbonsäureester)

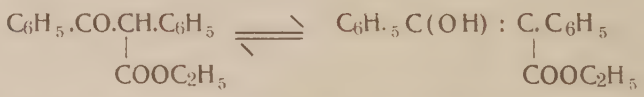
umwandeln.



Bei der Darstellung des Aethylesters habe ich dabei noch als Nebenprodukt das Benzoylphenylessigsäureamid beobachtet.



Der Aethylester läßt sich bei vermindertem Druck fast ohne Zersetzung destillieren (Sdp. 220—225° bei 13 mm). Auch bei diesem Ester haben Walther und Schickler keine Eisenchloridreaktion beobachtet. Sie tritt jedoch auf, wenn man die benzol- oder ätherische Lösung etwa einen Tag lang stehen läßt. Es zeigt sich also auch hier eine Desmotropieerscheinung



Nach der geringen Intensität der Eisenchloridreaktion liegt das Gleichgewicht ganz auf der linken Seite und es kann sich nur wenig Enolform gebildet haben.

Außer dem Aethylester wurde auch der Methylester in analoger Weise gewonnen, der auffallenderweise einen niedrigeren Schmelzpunkt (74—75°) zeigte. Auch bei diesem zeigen ätherische Lösungen eine deutliche, wenn auch nicht sehr intensive Eisenchloridreaktion.

Sehr unbeständig sind die Metallverbindungen des Benzoylphenylessigesters. Eine Kupferverbindung z. B. konnte nicht dargestellt werden. Dagegen gelang es, die normale Kaliumverbindung

$$C_6H_5.C(OK : \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{C}}.C_6H_5$$

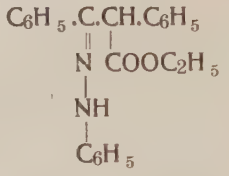
mit Hilfe einer alkoholisch-ätherischen Kaliumäthylatlösung in Form eines farblosen kristallinischen Niederschlags zu erhalten. In ganz absolutem Alkohol löst sie sich unverändert auf und die Lösung gibt mit Eisenchlorid jetzt sehr intensive Farbreaktion, die bei wenig Eisenchlorid purpurrot, mit mehr Eisenchlorid rotviolett ist. Durch Wasser wird die Kaliumverbindung sofort hydrolisiert.

Mit Hilfe dieser Kaliumverbindung ließ sich die Enolform des Benzoylphenylessigesters, wenn auch nur in unreinem Zustande herstellen, indem sie in gepulvertem Zustande in eiskalte überschüssige 25%ige Schwefelsäure eingestreut wurde. Der Niederschlag schmolz, frisch auf Ton abgepreßt bei 84—85° und enthält zum mindesten viel Enolform, da die alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid tiefblauviolett, auf Zusatz von Kupferacetat tief grün wird. Beim Aufbewahren, noch schneller beim Schmelzen und endlich auch beim Umkristallisieren verschwinden diese Reaktionen und man erhält die gewöhnliche (Keto-)Form wieder.

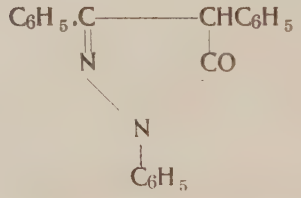
Der Benzoylphenylessigester wurde auch mit Anilin durch Erwärmen in Reaktion gebracht. Es entsteht aber hier nicht wie bei der Cyanverbindung unter Wasseraustritt ein Anil, sondern es spaltet sich Alkohol ab, man erhält das in

farblosen Nädelchen vom Smp. 168° kristallisierende Anilid

Mit Phenylhydrazin reagiert der Benzoylphenylessigester unter Bildung eines Phenylhydrazons,

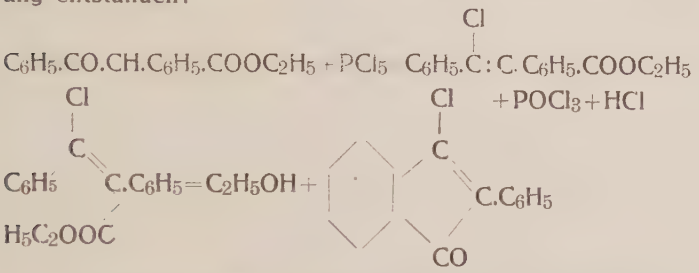


wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet. Erhitzt man dagegen die beiden Stoffe auf 110—115°, so tritt Pyrazolonbildung ein

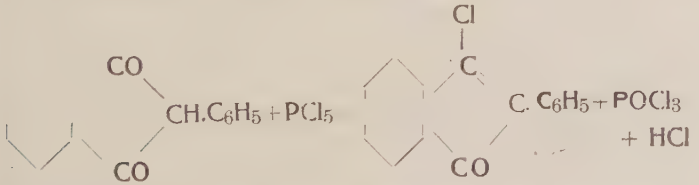


Phenylhydrazon und Pyrazolon lassen sich leicht durch die Bülow'sche Reaktion unterscheiden. Das erstere (Smp. 173—174°) wird in einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure durch Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt, das letztere (Smp. 193—194°) nicht. Charakteristisch ist für das Pyrazolon, daß auf Zusatz von Kupferacetatlösung zur alkoholischen Lösung eine schokoladebraune Kupferverbindung ausfällt, wie das auch beim Phenylmethylpyrazolon aus Acetessigester der Fall ist.

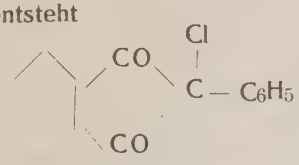
Auffallend ist das Verhalten des Benzoylphenylessigesters zu Phosphorpentachlorid. Man erhält als Produkt ein intensiv rotgelb gefärbtes Oel, aus welchem nach der Vakuumdestillation beim Stehen orangerote Kriställchen sich abscheiden, während die abfiltrierte gelbe Flüssigkeit nicht weiter erstarrt. Die gelben Kristalle haben sich als α-Chlor-β-Phenylindenon erwiesen und sind nach folgender Gleichung entstanden:



Es wurde versucht, dieselbe Verbindung auch aus dem β-Phenylindandion mit Phosphorpentachlorid darzustellen, wobei folgender Vorgang erwartet wurde:



Aber schon Nathanson[1]) hat gefunden, daß hiebei nur 1 Wasserstoff-Atom substituiert wird, und ein α-Chlor β-Phenylindandion entsteht



1) B 26, 2580 (1893).

Seine Resultate habe ich bestätigen und ergänzen können.

Die gelbe, flüssig bleibende Mutterlauge der orangeroten Kristalle hat sich als ein Gemisch dieser letzteren mit dem Benzoylphenylchloressigester erwiesen. Neben der oben angeführten Gleichung A, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylphenylessigester erfolgt aber nebenher ein Vorgang, nach welchem wie beim Phenylindandion nach Nathanson durch Phosphor-Pentachlorid ein Wasserstoffatom substituiert wird.

B

$$C_6H_5.CO.\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}.C_6H_5.COOC_2H_5$$

Um dieses Chlorderivat zu identifizieren, wurde es auch durch direkte Chlorierung in Chloroformlösung nach Gleichung C

C

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ CO \\ | \\ CH.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \quad Cl \\ C \\ | \quad C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + HCl$$

erhalten. Es erwies sich als ein Benzoylphenylchloressigester, der unter einem Druck von 13 mm bei 225—230° destilliert und aus Petroläther in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 44—45° kristallisiert.

Experimenteller Teil.

Cyandesoxybenzoin.

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CN}{CH}.C_6H_5 \end{array}$$

Nach verschiedenen Versuchen hat sich für die Synthese des von Walther und Schickler[1]) mit geringer Ausbeute dargestellten Cyandesoxybenzoins folgende Methode als die geeignetste und bequemste erwiesen:

23,5 g Kalium, das von der Kruste befreit[2]) und zerschnitten wurde, werden unter heißem Benzol (ca. 200 ccm) geschmolzen und durch Schütteln fein verteilt. Man läßt teilweise erkalten und gibt nach und nach ein Gemisch von 60 g Benzoesäureester (säurefrei!) und 46,8 g Benzylcyanid zu. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung färbt sich die Flüssigkeit gelbrot. Bald setzt sich ein gelber kristallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ab. Man erwärmt noch einige Stunden auf dem Wasserbad, nachdem man vorher über Nacht hat stehen lassen, bis alles Kalium verschwunden ist. Die weitere Aufarbeitung geschah in der bei Esterkondensationen üblichen Weise durch Ausschütteln mit Eiswasser, Ansäuern der wässerigen Schicht mit verdünnter

1) J. f. pr. Ch. 55, 308 (1897).
2) B. 46, 3398 (1913) Anmerkung.

Schwefelsäure. Es fällt ein hellgelbes Oel aus, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Eindampfen der getrockneten ätherischen Lösung wurden als fester Rückstand 70 g Cyandesoxybenzoin erhalten, was einer Ausbeute von 80 % der theoretischen Menge entspricht. Durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig erhält man farblose rhombische Blättchen vom Smp. 91—92° (Walther und Schickler geben 87—90° an).

Die absolut ätherische Lösung des Cyanids gibt mit einer absolut ätherischen Lösung von sublimiertem Ferrichlorid keine Färbung, ebenso wenig wie die alkoholische Lösung mit wässeriger Eisenchloridlösung. Versetzt man dagegen die absolut alkoholische Lösung des Cyanids mit einer Spur Alkali und wässeriger Eisenchloridlösung, so tritt vorübergehend eine deutlich braunrote Färbung auf, die allerdings bald sich in einen braunen Niederschlag verwandelt. Das Cyanid löst sich leicht in Aether, Alkohol, Methylalkohol, besonders leicht in Essigester und Chloroform. Etwas weniger, aber immer noch leicht erfolgt die Lösung in Schwefelkohlenstoff. Aus kleinen Mengen Eisessig kristallisiert das Cyanid sehr schön in kleinen rhombischen bis spindelförmigen Blättchen. In Petroläther ist es schwer löslich, in Wasser nahezu unlöslich.

Benzoylphenylessigsäureäthylester

(Desoxybenzoinkarbonsäureäthylester.)

Die Veresterung des Cyanids zu Benzoylphenylessigsäureäthylester gelingt leicht durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung des Cyanids unter Zufügen der berechneten Menge Wasser. Die gesättigte vorübergehend sich erwärmende Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, eine Abscheidung von Salmiak wurde dabei nicht beobachtet. Am andern Tag wurde die Lösung bis auf die Hälfte eingedampft, wobei eine reichliche Salmiakausscheidung eintritt. Nach dem Erkalten wird mit Eiswasser versetzt. Es schied sich nun ein farbloses nicht erstarrendes Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Aether zum größten Teil abdestilliert. Der Rest der Lösung wurde im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur völlig von Aether befreit und hinterließ nun den von Walther und Schickler dargestellten Benzoylphenylessigsäureäthylester als kristallinischen Rückstand. Durch Umkristallisieren aus ganz wenig Alkohol wird er in Form feiner Nädelchen vom Smp. 90—91° erhalten.

Versuch der Vakuumdestillation:

3 g Ester werden der Vakuumdestillation unterworfen Unter einem Druck von 13 mm ging zwischen 220—225° ein farbloses in der Vorlage sofort erstarrendes Oel über, das die für den Ester charakteristischen feinen Nadeln, ebenso

dessen Schmelzpunkt aufwies. Es wurden so 2,4 g erhalten. Im Kolben blieb ein geringer, gelbbrauner zäher Rückstand.

Läßt man den Benzoylphenylessigsäureäthylester 20 Stunden in Aether stehen, so tritt auf Zusatz von Alkohol und 2 Tropfen Eisenchloridlösung eine deutliche rotviolette Färbung auf. Etwas schneller geht diese teilweise Umlagerung der Keto- in die Enolform in Benzol vor sich. Schon nach ca. 6 Stunden ist eine, wenn auch schwache rötliche Eisenchloridreaktion zu bemerken. Nach 20 Stunden ist die Reaktion noch deutlicher als beim Stehen im Aether.

Nebenprodukt bei der Veresterung des Cyandesoxybenzoins.

Beim Versetzen der mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung des Cyanids mit Eiswasser fällt neben dem anfangs öligen Ester eine weiße voluminöse Masse aus, die weder in Wasser noch in Aether löslich ist. Sie wird abfiltriert und aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so feine weiße Nädelchen vom Smp. 172—173°. Das Produkt ist identisch mit dem von Walther und Schickler[1]) aus Cyandesoxybenzoin und konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen Benzoylphenylessigsäureamid

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}.C_6H_5$$

Bei der Veresterung von 15 g Cyanid wurde etwa 1 g des Amids als Nebenprodukt erhalten.

1) J. f. pr. Ch. 55, 314 (1897).

Kaliumsalz des Benzoylphenylessigsäureäthylesters.

0,73 g Kalium werden in ca. 100 ccm absoluten Aether gebracht. Nach Zufügen von 2,5 g absolutem über Natrium destillierten Alkohols wird bis zum Verschwinden des Kaliums auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man eine absolut ätherische Lösung von 5 g Ester hinzu, worauf sofort intensive Gelbfärbung eintritt. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, es scheidet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag aus. Es wurden 5,1 g Kaliumsalz erhalten (Theorie 5,7 g), das farblos und undeutlich kristallinisch war. Die alkoholische Lösung des Kaliumsalzes gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine tief purpurrote Färbung, die beim Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid in tief rotviolett umschlägt.

0,2492 g geben 0,0725 K_2SO_4

berechnet für $C_{17}H_{15}O_3K$	gefunden
12,74 % K	13,06 %

Die Kaliumverbindung löst sich in absolutem Alkohol, wird aber durch Zusatz von Wasser sofort hydrolytisch gespalten. Die Flüssigkeit nimmt alkalische Reaktion an und scheidet den Ester in öliger Form ab. Aethert man dieses Oel aus, versetzt mit Alkohol und Eisenchlorid, so tritt deutliche Violettfärbung auf. Trägt man die fein gepulverte Kaliumverbindung unter Umschütteln in eine Lösung von Eisenchlorid ein, so scheidet sich ein purpurroter amorpher Niederschlag ab, augenscheinlich die Eisenverbindung.

Erscheinungen beim Ansäuern der Kaliumverbindung.

2 g feingepulverte Kaliumverbindung werden in ca. 50 ccm 25%ige Schwefelsäure, die auf — 5° abgekühlt ist einturbiniert. Es wurde 1,4 g eines farblosen Niederschlags erhalten dessen Lösung in gewöhnlichem Alkohol, worin die Substanz nicht sehr leicht löslich ist, auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung tief blauviolette Färbung zeigt. Mit Kupferacetat wird die alkoholische Lösung grün. Beide Erscheinungen werden bei Anwendung der gewöhnlichen Form des Benzoylphenylessigesters nicht beobachtet. Erwärmt man die alkoholische Lösung vor dem Zusatz von Eisenchlorid, so tritt die Färbung nicht mehr auf ebenso wenig wenn die Substanz vorher geschmolzen wird. Endlich sind auch die Reaktionen mit Eisenchlorid und Kupferacetat verschwunden, wenn die Substanz eine halbe Stunde gestanden hat. Offenbar wird also durch das Eintragen der Kaliumverbindung in überschüssige eiskalte Schwefelsäure die Enolform des Benzoylphenylessigesters gefällt. Wahrscheinlich aber ist sie nicht in reinem Zustand zu erhalten, da die Umwandlung in die gewöhnliche Ketoform außerordentlich rasch erfolgt. Dementsprechend läßt sich der durch Einturbinieren in Schwefelsäure erhaltene Niederschlag auch nicht unverändert umkristallisieren. Es wurde hiebei folgende Beobachtung gemacht: Der frisch gefällte Niederschlag zeigt auf Ton abgepreßt den Smp. 84—85°. Aus Petroläther, der auf 50° erwärmt ist und in dem die Substanz sich ziemlich gut löst, kristallisieren beim Abkühlen dieselben sternförmig gruppierten Nadeln, wie sie auch bei der Ketoform beobach-

tet werden. In frischem Zustande zeigen sie eine ziemlich deutliche, wenn auch geschwächte Eisenchloridreaktion, nach kurzem Aufbewahren aber nicht mehr. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 90–91°, stimmt also mit dem der gewöhnlichen Ketoform überein.

Benzoylphenylessigsäuremethylester.

Man erhält diesen Ester leicht durch Sättigen der absolut methylalkoholischen Lösung des Cyanids mit trockenem Salzsäuregas. Die weitere Verarbeitung geschah wie beim Aethylester. Er läßt sich leicht aus Methylalkohol umkristallisieren, man erhält so farblose sternförmig gruppierte Prismen vom Smp. 74—75°.

0,1436 g gaben 0,3973 CO_2 und 0,0730 H_2O

berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$	gefunden
C 75,6 %	75,5 %
H 5,5 %	5,7 %

Die ursprüngliche ätherische Lösung des Esters, wie sie bei der Aufnahme des Esters mit Aether erhalten, der aus der salzsauren methylalkoholischen Lösung mit Wasser gefällt war, zeigt eine rotviolette Eisenchloridreaktion, die aber nach dem Verdampfen des Aethers im Vakuumexsiccator wie auf dem Wasserbad verschwand.

Kaliumsalz des Methylesters.

0,5 g Kalium werden in absoluten Aether gebracht und nach Zugabe von 1,5 bis 2 g absoluten Methylalkohols bis

zur Lösung des Kaliums auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird eine absolut ätherische Lösung von 3 g Methylester zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb, nach etwa ¼ Stunde trübt sich die Flüssigkeit. Es beginnt eine Ausscheidung eines fein kristallinischen farblosen Niederschlags, augenscheinlich der Kaliumverbindung des Benzoylphenylessigsäuremethylesters.

Fällungsversuch.

Trägt man die fein pulverisierte Kaliumverbindung in auf — 5° abgekühlte überschüssige 25%ige Schwefelsäure ein, so erhält man einen fast farblosen kristallinischen Niederschlag, der keine Eisenchloridreaktion gab und einen Smp. von 54—55° zeigte. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol werden Kristalle genau vom Aussehen und Schmelzpunkt des Desoxybenzoins erhalten. Offenbar ist also eine Verseifung des Esters und eine Zersetzung unter Abspaltung von Kohlensäure eingetreten.

Löst man den Benzoylphenylessigsäuremethylester in Methylalkohol auf, gibt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so tritt zunächst keine Färbung auf. Nach etwa einer halben Minute wird die Lösung rötlich, dann rotviolett, nach 5 Minuten blauviolett. Schmilzt man den Ester im Reagenzglas, löst dann in Methylalkohol und gibt Eisenchlorid hinzu, so tritt sofort eine violette Färbung auf, die denselben Farbton hat wie bei der oben erwähnten Reaktion. Eine frisch bereitete methylalkoholische Lösung des Esters addiert kein Brom. Schmilzt man dagegen den Ester vorher, löst dann in Methylalkohol, so tritt eine reichliche Bromaddition auf.

Dieser Vorgang der Enolisierung in methylalkoholischer Lösung und beim Schmelzen läßt sich auch quantitativ verfolgen nach der K. H. Meyer'schen Bromtitrationsmethode zur quantitativen Bestimmung der Enole.

I. Eine frisch bereitete methylalkoholische Lösung addiert so gut wie gar kein Brom.

II. 0,2792 g Methylester werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und 9 Stunden stehen gelassen. Dann gibt man einen Ueberschuß von methylalkoholischer Bromlösung hinzu und entfärbt mit einer Lösung von β-Naphthol in Methylalkohol. Dann werden sofort 5 ccm 10% ige Jodkaliumlösung zugefügt und 10 Minuten lang in einem 40° warmen Wasserbad erwärmt. Zur Zurücktitrierung des ausgeschiedenen Jods werden 1,1 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ verbraucht, was einem Enolgehalt von 5,1 % entspricht.

III. 0,2420 g Methylester werden eine halbe Stunde auf 75—80° erwärmt, der geschmolzene Ester in Methylalkohol gelöst. Die Bromtitration wird dann genau so ausgeführt wie bei Versuch II. Es wurden zur Zurücktitrierung des ausgeschiedenen Jods 0,7 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$ verbraucht, entsprechend einem Enolgehalt von 3,9 %.

Cyandesoxybenzoin + Anilin.

3 g Cyanid und 1,3 g frisch destilliertes Anilin werden während einer halben Stunde im Oelbad auf 200—220° erhitzt. Das zähe gelbbraune Reaktionsprodukt erstarrt beim Versetzen mit wenig Alkohol. Aus Alkohol umkristallisiert stellt das Produkt heligelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 201° dar.

0,1376 g geben bei 727 mm und 13° C, 11,7 ccm N

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$	Gefunden
9,5 % N	9,6 %

Benzoylphenylessigsäureäthylester + Anilin.

$$C_6H_5CO.CH.C_6H_5$$
$$CO.NH.C_6H_5$$

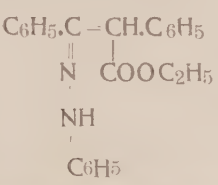
3 g Ester und 1,1 g Anilin werden in der Kälte zusammengegeben. Erwärmung tritt nicht auf. Man erhitzt im Oelbad allmählich auf 185°. Es entsteht eine braunrote zähflüssige Masse, die nach dem Erkalten mit wenig Aether verrieben wird wodurch man sofort fast farblose Kristalle erhält, die abgesaugt und mit Aether gewaschen werden. Sie sind schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol, mässig leicht in Alkohol, daraus kristallisierend in feinen farblosen Nädelchen vom Smp. 168°.

0,1591 g geben 0,4651 g CO_2 und 0,0799 g H_2O

0,1626 „ „ 6,8 ccm N (17° C, 733 mm)

Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2N$	Gefunden
C 80 %	79,8 %
H 5,4 %	5,6 %
N 4,4 %	4,68 %

Phenylhydrazon des Benzoylphenylessigsäureäthylesters.

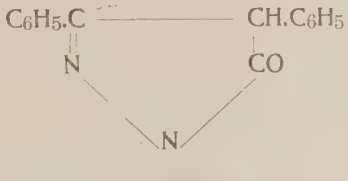


3 g Ester werden in Alkohol gelöst und 1,2 g Phenylhydrazin zugegeben. Man erwärmt 5 Minuten am Rückflußkühler nach dem Erkalten scheiden sich aus der gelbgefärbten Lösung farblose Nädelchen ab. Man kristallisiert aus wenig Alkohol um und erhält so farblose Nädelchen vom Smp. 173 -174° (unter Gasentwicklung, Alkoholabspaltung). In Schwefelsäure gelöst gibt die Substanz auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

0,1045 g geben 7,4 ccm N bei 17° C und 729 mm

Berechnet für	Gefunden
$C_{23}H_{22}O_2N_2$	
7,8 °/₀ N	7,9 °/₀ N.

Pyrazolon aus Benzoylphenylessigsäureäthylester.



2 g Ester und 0,8 g Phenylhydrazin werden auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen, ohne daß eine Veränder-

ung bemerkbar wird. Erhitzt man aber auf 110—115°, so erfolgt eine reichliche Gasentwicklung, die Masse wird fest und gelbbraun. Nach dem Erkalten wird mit Aether verrieben, wodurch ein schwach gelbgefärbtes Produkt entsteht, das abgesaugt und mit Aether gewaschen wird. Ausbeute = 1,9 g. Smp. 192—193°. 1,5 g werden aus 20 ccm gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so 0,9 g fast farblose Blättchen von undeutlicher Struktur vom Smp. 193 bis 194°. Die Analyse stimmt auf die Bildung eines Pyrazolons.

0,1329 g geben 0,3815 g CO_2 und 0,0653 g H_2O

0,1830 „ „ 15,6 ccm N (bei 732 mm und 18°)

Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gefunden
C 78,5 %	78,3 %
H 5,4 %	5,5 %
N 9,0 %	9,4 %

Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung auf, dagegen erhält man aus der alkoholischen Lösung mit Kupferacetat eine schokoladebraune Fällung einer Kupferverbindung.

Benzoylphenylessigsäureäthylester + Phosphorpentachlorid.

5 g Ester werden auf dem Wasserbad geschmolzen und in die Schmelze 3,9 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Unter lebhafter Gasentwicklung (HCl) färbt sich die Flüssigkeit tief orangegelb. Man erwärmt bis alles Phosphorpentachlorid verschwunden und keine Gasentwicklung mehr zu bemerken ist. Dann wird mit Wasser und Aether versetzt und so lange unter Zusatz von kleinen Mengen ver-

dünnter Sodalösung im Scheidetrichter geschüttelt, bis die untere wässerige Schicht alkalisch reagiert. Die gelbe ätherische Lösung wird getrocknet und abgedampft. Es hinterbleibt ein gelbrotes Oel, das in der Kälte nicht erstarrt. Zur Reinigung wurde es im Vakuum destilliert. Bei 13 mm und 205—210° ging ein zähflüssiges orangerotes Oel über, das ganz allmählich erstarrt. Die gelbroten Kristalle werden von dem nicht erstarrenden Anteil abgesaugt. Sie sind leicht löslich in Aether, Petroläther, Benzol, Eisessig, etwas weniger leicht in gewöhnlichem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung kristallisieren schöne orangerote verfilzte Nadeln vom Smp. 93—94°.

Analyse:

I. 0,1502 g geben 0,4108 g CO_2 und 0,0552 g H_2O

II. 0,1578 g geben 0,4311 g CO_2 und 0,0573 g H_2O

III. 0,1775 g geben 0,1039 g AgCl

berechnet für	gefunden		
$C_{15}H_9OCl$	I	II	III
C 75,0	74,6	74,5	—
H 3,8	4,1	4.0	—
Cl 14,5	—	—	14,5

Analyse des gelben, nicht erstarrenden Oeles
(Gemisch von Chlorphenylindenon und Benzoylphenylchloressigester)

0,2784 g geben 0,6973 g CO_2 und 0,1221 g H_2O

0,3596 g geben 0,1527 g AgCl

berechnet für	gefunden
$C_{17}H_{15}O_3Cl$	
C 67,4	68,3
H 5,0	4,9
Cl 11,7	10,6

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylindandion.

Molekulare Mengen Phosphorpentachlorid und Phenylindandion werden auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen und noch solange erwärmt, bis die anfangs lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung aufhört und alles klar geschmolzen ist. Das gelbe Oel wird dann mit Aether aufgenommen und mit Sodalösung gewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt eine gelbe, kristallinische Masse zurück, die aus gewöhnlichem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält so hellgelbe, undeutliche Plättchen vom Smp. 113—114°. (Nathansons Angaben: Schöne gelbe Nadeln Smp. 114—116°).

0,1421 g geben 0,3503 g CO_2 und 0,0440 g H_2O
0,2003 g geben 0,1092 g AgCl

berechnet für $C_{15}H_9ClO_2$	gefunden
C 68,0	67,4
H 3,4	3,5
Cl 13,4	13,5

Einwirkung von Chlor auf den Benzoylphenylessigester.

In eine Chloroform-Lösung von 3 g Benzoylphenylessigester wird in der Kälte Chlor eingeleitet. Die Lösung wird gelb. Man läßt nach 2—3stündigem Einleiten noch 3 Stunden stehen.

Die Lösung raucht stark (HCl). Man schüttelt mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion, trocknet die farblose Chloroformlösung und verdampft das Chloroform auf dem

Wasserbad. Es hinterbleibt ein schwach gefärbtes Oel, das der Vakuumdestillation unterworfen wird. Unter einem Druck von 12 mm ging bei 225—230° ein schwach gelbliches Oel über, Ausbeute 2,5 g.

Analyse:

0,1427 g geben 0,3515 g CO_2 und 0,0697 g H_2O
0,2351 g geben 0,1161 g AgCl

berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Cl$	gefunden
C 67,4	67,2
H 5,0	5,4
Cl 11,7	12,2

Bei einer 2. Darstellung ist das Oel ganz allmählich erstarrt.

Die farblosen Nadeln wurden aus Petroläther umkristallisiert. Nadeln von Smp. 44—45°.

Analyse:

0,1241 g geben 0,3072 g CO_2 und 0,0568 g H_2O

berechnet für $C_{17}H_{15}O_3Cl$	gefunden
C 67,4	67,5
H 5,0	5,1